第29卷 第6期　　材 料 研 究 学 报　　Vol. 29 No. 6
2015年6月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　June 2015

脉冲频率对锆薄膜表面形貌和结构的影响

刘 伟　张晓红　刘锦华　梁建华　龙兴贵

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘 要 用脉冲激光气相沉积法在金属钼基底上制备锆薄膜, 并用SEM, AFM, XRD等手段分析薄膜表面形貌和晶体结构, 研究了脉冲激光频率对薄膜表面形貌和晶体结构的影响。结果表明: 随着激光脉冲频率的提高锆薄膜表面液滴数目增加, 液滴尺寸增大, 薄膜的沉积速率显著降低。薄膜表面的平均纳米颗粒尺寸, 随着频率的提高呈现先增大后减小的规律。从XRD数据发现, 较高的脉冲频率极大地促进了薄膜的结晶性生长; 但是, 频率变化对Zr薄膜晶体结构、晶面择优生长的影响并不明显, 薄膜呈现典型的hcp结构且不随频率的变化改变。

关键词 金属材料, 锆薄膜, 脉冲激光气相沉积, 液滴, 脉冲频率

分类号 TB383, O484　　　　文章编号 1005-3093(2015)06-0475-06

Effect of Pulse Frequency on Surface Morphology and Microstructure of Zr Films Prepared by Pulse Laser Deposition

LIU Wei　ZHANG Xiaohong　LIU Jinhua　LIANG Jianhua　LONG Xinggui*

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621900, China)

Manuscript received August 11, 2014; in revised form December 15, 2014.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0816)2496703, E-mail: longxingg@yahoo.com.cn

ABSTRACT Zr films have been successfully deposited on Mo substrate by pulsed laser deposition (PLD).The microstructure and morphology of the as-deposited films were examined by grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The results show that the dimension and density of droplets increase with increasing pulse frequency. In the range of 6 to 20 Hz, the average deposition rate decreases with increasing pulse frequency. Under the same conditions, the average nanoparticle sizes of Zr films deposited on Mo increase and then decreases with increasing pulse frequency. Through XRD analysis, it follows that the higher pulse frequency is beneficial to the higher degree of crystallinity of Zr films. However, the pulse frequency has no significant effect on the preferential orientation of crystal planes of the deposited films.

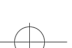
KEY WORDS metallic materials, zirconium thin film, pulsed laser deposition, droplet, pulse repetition rate

能源匮乏和环境污染日趋严重促进了核能和氢能等高效清洁能源的飞速发展, 核材料和储氢材料的应用研究日益受到人们的重视。金属Zr具有延展性好、耐腐蚀作用强、中子截面小、抗辐照能力强等特性[1, 2], Zr及其合金大量应用在核反应堆的燃料包壳和各种结构材料上[2-5]。同时, Zr具有极强吸附氢的能力, 储氢容量大, 在室温下平衡压低(<10^{-4} Pa), 是常用的低平衡压储氢材料。与传统的块材储氢材料相比, 薄膜材料有以下一些优点: (1) 吸、放氢速率较高; (2) 抗粉化能力强; (3) 热传导率较高; (4) 能作为氢反应的催化剂[6]。上述应用及优点, 使Zr薄膜的制备和应用有广阔的前景。

Zr薄膜的制备, 主要用磁控溅射[7-9]、电子束、电阻式蒸发沉积[10]等物理气相沉积方法。众多研究者研究了锆薄膜的物相结构、表面形貌[7-10], 并讨论了锆薄膜的电学[7]、力学[8, 9]等物理性质。脉冲激光气相沉积法(PLD), 是在高真空环境下脉冲激光与靶材相互作用形成等离子体羽辉并沉积在衬底上形成薄膜的一种物理气相沉积方法。与上述物理气相沉积方法相比, PLD优点有: 可方便地在低温沉积, 并获取较为平整的薄膜, 在纳米尺度上获得薄膜的优良物理性质[11]。D. Grojo等[12]用PLD沉积Zr研究了等离子体羽辉的成分及定向膨胀速率。但

2014年8月11日收到初稿; 2014年12月15日收到修改稿。

本文联系人: 龙兴贵, 研究员



是，用PLD沉积得到的薄膜表面往往有大量液滴且难以消除。液滴影响薄膜的应用，该现象与PLD沉积过程中脉冲激光参数及实验条件所决定的激光与靶材的相互作用、等离子体羽辉的膨胀、偏转等都有极大关系[13-16]。研究者们研究了靶基距[13]、激光能量密度[14-16]及衬底温度[17]等因素对薄膜表面生成液滴数目、尺寸及物理性质的影响，而脉冲频率的影响研究报道较少。在脉冲激光的众多参数中，频率决定了相应时间内入射到靶材表面的能量总值的大小，激光脉冲之间相互作用强度的大小。脉冲频率的高低及其与等离子体羽辉的相互作用都影响薄膜的生成和生长[18]。

本文用PLD法在不同频率条件下制备金属锆薄膜，并研究激光脉冲频率对Zr薄膜表面形貌、液滴数目及液滴尺寸、晶体结构的影响。

1 实验方法

用PLD法在Mo衬底上制备纯金属Zr膜。实验中使用COMPexPro205准分子激光器，其参数列于表1。实验用锆靶材的纯度为99.99%。脉冲激光从斜45°角方向入射到Zr靶材上。为了降低靶材表面的烧蚀与粗化，实验过程中靶材按照一定速率旋转。为了制备出表面均匀、厚度均一的薄膜，衬底基座也按一固定速率旋转。实验用设备的简单示意图，如图1所示。

清洗Mo衬底：加工后的原料Mo表面被油污、氧化物等杂质覆盖，使用氢氧化钠溶液将其沸煮约10 min，边煮边搅拌以防止暴沸，重复该过程以保证将表面油污清洗干净。用去离子水清洗样品表面，再将其放入稀的混合酸液中以除去表面的氧化层。最后将样品放入还原液中，用去离子水冲洗表面残余的酸和还原液，并用乙醇、丙酮脱水洗涤，吹干放入真空室待用。

用X' pert PRO MPDX射线衍射仪对样品进行X射线小角衍射(XRD)，以分析样品物相、晶体结构等；用Apollo 300型扫描电子显微镜对Zr膜进行表面分析；用精工SPA300HV型原子力显微镜分析表征薄膜表面的形貌和粗糙度。

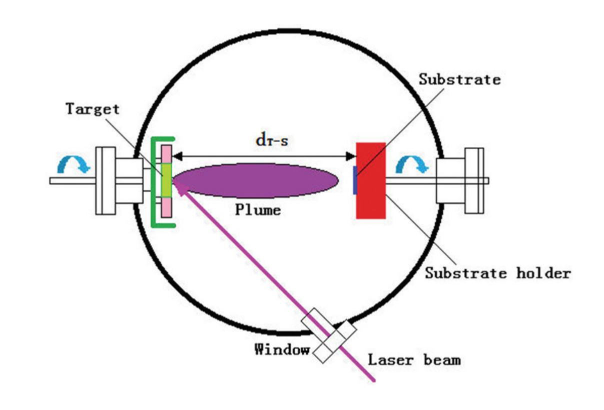


图1 PLD制备Zr薄膜设备示意图

Fig.1 Apparatus configuration for the deposition of Zr films

2 结果和讨论

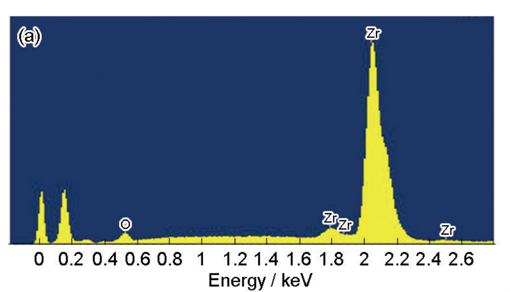
2.1 脉冲频率对Zr薄膜表面液滴数目及尺寸的影响

图2给出了沉积在Mo衬底上的Zr表面SEM照片。由图2可见，可见薄膜表面覆盖着大量尺寸不一，分布不均的金属液滴。随着频率的增大，薄膜表面的液滴数目与尺寸都在显著的增加。统计结果表明，液滴尺寸分布范围为0.01 μm−15 μm。X射线能量色散谱(energy -dispersive X-ray spectroscopy)检测结果表明，液滴均是高纯度的金属Zr(图2a)。在用PLD制备薄膜过程中液滴的产生与靶材的粗化、在沉积过程中等离子羽辉的定向性膨胀，均与脉冲激光参数有极大的关系。在PLD制备薄膜过程中，液滴的产生几乎难以避免[19]。为说明脉冲频率对薄膜表面液滴产生的影响，用ImageJ软件对薄膜表面产生的100个最大的液滴进行尺寸统计，得到的平均结果如图3a所示。从图3a可以看到，随着频率的增加平均液滴尺寸先增加后降低。从图2与图3a中可以的得出结论：随着频率的增大薄膜表面液滴的尺寸首先增大，更多的大尺寸液滴出现在薄膜表面。同时，从图2可以看到，随着频率的增大覆盖在薄膜表面的小尺寸液滴的数目也急剧增加。以上现象主要与脉冲激光剧烈作用的靶材表面层以下的液层有极大关系[20]。高能量入射激光与靶材表面剧烈作用，使靶材形成一个介于表层与靶材深处未与激光

表1 激光特点与实验参数

Table 1 Laser characters and experimental conditions

Wavelength/ nm	Substrate temperature/℃	Background Vacuum/Pa	Distance from target to substrate/mm	Pulse energy /mJ	Pulse repetition rate/Hz	Substrate
248	200	1×10^{-5}	50	300	6,10 15, 20	Mo



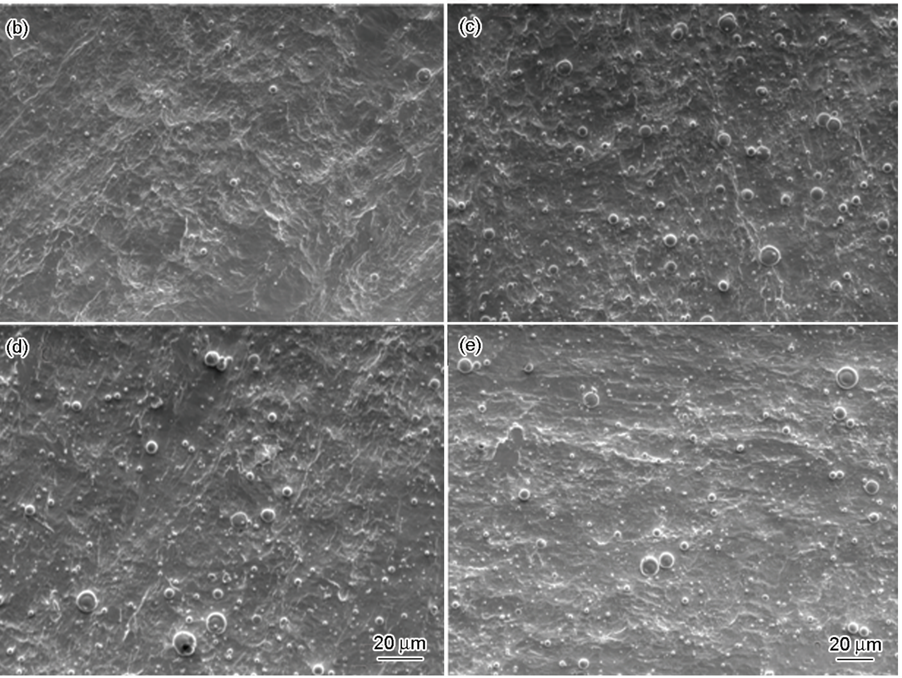
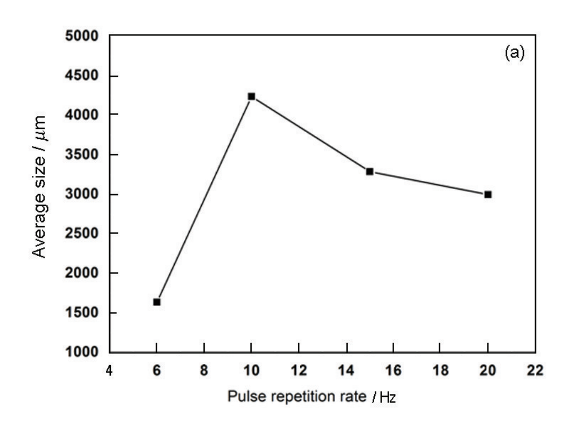


图2 薄膜表面的金属液滴EDS分析及不同脉冲频率沉积得到的Zr薄膜SEM像

Fig.2 EDS analysis of droplets (a) and SEM images of the Zr films deposited on Mo substrate under different pulse repetition rate (b: 6 Hz; c: 10 Hz; d: 15 Hz; e: 20 Hz)



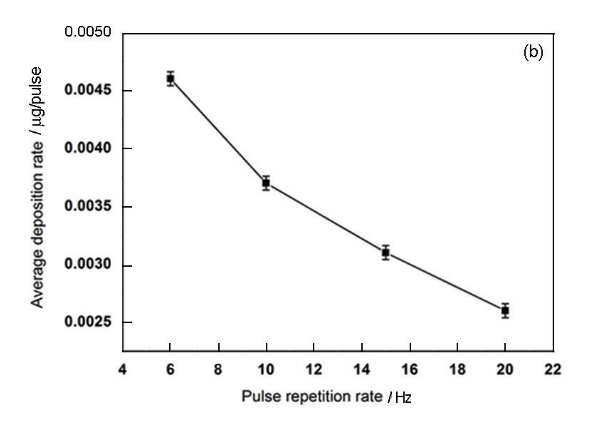


图3 100个最大液滴平均尺寸随频率变化曲线图和平均沉积速率随频率变化曲线图

Fig.3 Average size of the 100 largest droplets as the function of pulse repetition rate (a) and average deposition rate as a function of pulse repetition rate (b)

作用层之间的过渡液层。这也是金属材料从固态到液态再到气态这样一个相态的变化过程。高频率的脉冲激光与靶材剧烈作用, 导致液层中的液态金属剧烈热运动, 以液滴的形式直接喷溅出来, 越过等离子体的能量阈值溅射到薄膜表面, 形成如图2所示的尺寸大小不一, 分布不均匀的液滴。随着频率增加到15 Hz, 等离子体屏蔽作用的增强导致与靶材直接作用的脉冲激光强度有所降低, 靶材液层的喷溅作用强度减小, 使溅射出来的液滴尺寸有所减小[19, 21]。

2.2 脉冲频率对沉积速率的影响

从图3b可见, 薄膜的平均沉积速率随着频率的

增加而降低, 随着频率的增加Zr的平均沉积速率从6 Hz时的0.0046 μg/pulse降低到20 Hz的0.0026 μg/pulse。随着频率增大单位时间内入射到靶材的总能量大幅度增加, 激光与靶材相互作用产生的高能量高密度的等离子体增多。脉冲激光与靶材相互作用产生的高能量高密度的等离子体羽辉与后续入射的激光相互作用, 对激光的入射产生阻碍屏蔽作用, 降低了直接作用到靶材表面的有效能量值, 从而导致单位时间单个脉冲内入射到靶材的能量值减小。这个过程称为等离子体屏蔽效应[21]。随着频率的增大等离子体与激光的相互作用继续加强, 屏蔽作用愈加明显。这显示在图3b中, 随着脉冲激光频率增加单位时间单个脉冲下沉积的薄膜质量显著下降[21]。

2.3 脉冲频率对Zr薄膜表面形貌、平均纳米颗粒尺寸的影响

图4a−d给出了沉积在Mo衬底上Zr薄膜的AFM二维图样, 薄膜表面由致密紧凑的纳米颗粒组成的。在普通物理气相沉积中温度在成膜过程中起到了决定性的作用。温度促进附着原子在衬底表面迁移、扩散并在能量最低的位置沉积下来, 尽可能的降低表面的粗糙度, 使薄膜平整光洁。在理论上, 在相同的温度下(200℃)原子在薄膜表面的迁移、扩散能力接近, 生成的纳米颗粒应该尺寸相近[22-24]。薄膜表面的纳米颗粒平均尺寸的变化规律的统计结果, 如图5所示。从图5可见: 随着频率增加到10 Hz薄膜表面的平均纳米颗粒尺寸显著增大, 但是当频率增大到了15 Hz之后平均纳米颗粒尺寸下降到大约60 nm左右, 远远低于10 Hz时的125 nm。从图4a−b可见, 薄膜表面平均纳米颗粒尺寸相对较大。其主要原因是, 在频率增加的初始阶段从靶材溅射出来的等离子体所携带的能量随着频率的增大而增大, 使沉积到衬底表面的瞬时能量增大, 引发局部温度的升高, 从而促进了衬底原子的迁移、扩散, 在一定程度上使得原子与附近原子更易结合形成更大的团簇, 形成更大平均尺寸的纳米晶粒。相对而言, 较低的频率值更容易生成表面纳米颗粒尺寸较大的薄膜[25]。如图4b−c和图5所示, 随着频率的继续增大而增大的沉积能量极大地促进了薄膜表面附着原子的迁移与扩散, 在薄膜中较易产生更多、更小的岛状颗粒。较高和较低的频率都会使薄膜表面的粗糙度降低, 生成不同岛状结构的薄膜表面[25]。

2.4 脉冲频率对Zr薄膜生长、晶体结构的影响

图6给出了在不同脉冲激光频率下在Mo衬底上制得的Zr薄膜XRD图谱。从图6可见, 锆薄膜呈现典型的α相六方结构, 与Jade标准卡片(JCPDS pat-

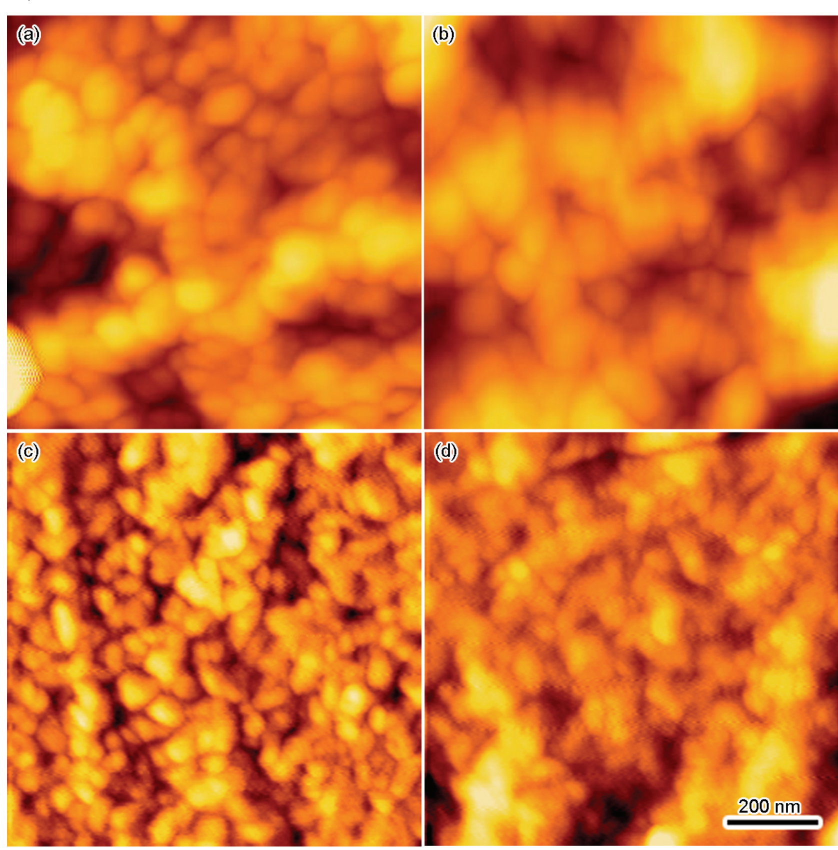


图4 Zr薄膜AFM平面图

Fig.4 AFM images of Zr films (a: 6 Hz; b: 10 Hz; c: 15 Hz; d: 20 Hz)

tern #05-0665)对比, 各个峰强度的比值与标准数据相比很接近, 在该条件下没有出现明显的晶面择优生长。与电子束蒸发及电阻式蒸发制得的Zr薄膜晶面择优生长均不相同[10]。这与沉积原子溅射到达衬底表面、在形核、成膜过程中生长的晶面能量变化有关。对于不同的物理气相沉积方法, 薄膜在形核、生长过程中表面能的变化都有极大的不同, 这直接导致不同物理气相沉积得到的薄膜择优取向不同。PLD沉积在Mo衬底上的薄膜生长方式来自于脉冲激光气相沉积过程中高速的瞬时沉积速率[28], 带有极大能量的高速粒子与衬底表面接触瞬间失去了垂直方向上的能量, 只在平行于衬底的方向迁移、扩散。在此过程中, 粒子携带的高能量使衬底表面局部温度瞬时升高, 改变了诸如电子束、电阻式蒸发过程中沉积原子与附着原子的移动方式, 导致不同晶面择优生长的不同。XRD图谱表明, 在Zr薄膜与Mo衬底之间没有化合物生成, 表明在该条件下Zr与Mo在界面层没有发生相互扩散。在较低的频率下Zr薄膜依然呈现典型的多晶结构, 随着频率的增大各个衍射峰的强度开始增强, 薄膜的结晶性能随之增加, 与频率增加所引起的能量值的增大有关[26, 27]。入射到靶材更高的能量值可得到结构更致密、紧凑的薄膜。较高的能量所引发的较高的沉积速率使沉积到衬底表面的原子迁移减慢, 前期沉积原子来不及迁移到合适的能量位点就与后续入射原子碰撞结合在一起。这种现象导致薄膜多晶结构的产生。频率增大导致的能量值增大使这种相互碰撞作用更加明显, 从而使薄膜的结晶性提高, 与图6的结果一致[26, 27]。

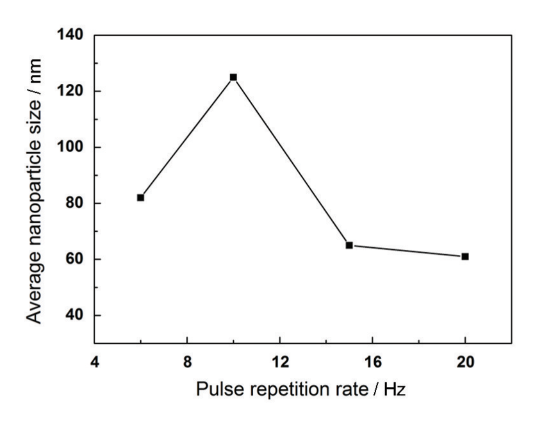


图5 平均晶粒尺寸随频率变化曲线图

Fig.5 Average nanoparticle size as a function of pulse repetition rate

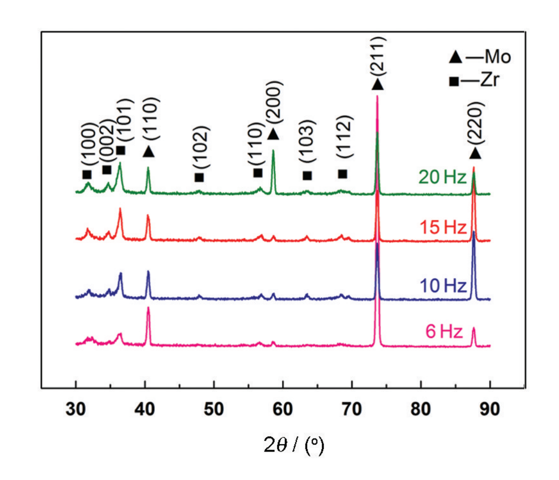


图6 Mo衬底上不同脉冲频率下制得锆薄膜XRD图

Fig.6 X-ray diffraction patterns of Zr films deposited on Mo substrate under different pulse repetition rate

3 结　论

1. 随着频率的增大Zr薄膜表面液滴的数目与尺寸显著增加, 降低脉冲频率有利于获得表面光滑、液滴覆盖数目较少、液滴尺寸较小的薄膜。

2. 随着频率的增加沉积速率减小, 控制频率可产生理想的沉积速率从而制备出所需的薄膜结构。

3. 在相同温度、不同频率条件下Zr薄膜的表面形貌、平均纳米颗粒变化较大。在PLD法中, 相对于温度, 脉冲频率对薄膜平均晶粒尺寸影响占据主导地位。随着频率的增加, 薄膜表面的平均晶粒尺寸呈现先增大后减小。

4. 沉积在Mo衬底上的Zr薄膜具有典型的六方密排结构, 没有出现明显的择优生长。一定的范围内, 较高频率引发的高沉积速率使薄膜结晶性提高, 可制备出结构致密、紧凑的薄膜。

参 考 文 献

1　H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Noyes Publications, New Jersey, USA, 181(1996))

2　LIU Jianzhang, *Nuclear Materials Science and Process: Nuclear Structural Materials* (Beijing, Chemical Industry Press, 2007)
(刘建章, 核材料科学与过程: 核结构材料, (北京, 化学工业出版社, 2007))

3　Y. J. Lang, Simulation of irradiation hardening of zircaloy within plate-type dispersion nuclear fuel elements, J. Nucl. Mater., **413**, 76 (2011)

4　M. K. Samal, Investigation of failure behavior of two different types of zircaloy clad tubes used as nuclear reactor fuel pins, Eng. Fail. Anal., **18**, 2042(2011)

5　K. B. Colas, In situ study of hydride precipitation kinetics and re-orientation in Zircaloy using synchrotron radiation, Acta Mater., **58**, 6575(2010)

6　ZHANG Yunshi, Film hydrogen storage materials, High-tech Communications, **3**(9), 31(1993)
(张允什, 薄膜储氢材料, 高技术通讯, **3**(9), 31(1993))

7　D. W Hoffman, A. J. Thomton, The compressive stress transition in Al, V, Zr, Nb and W metal films sputtered at low working pressures, Thin Solid Films, **45**, 387(1977)



8 J. Chakraborty, K. Kisohr Kumar, S. Mukherjee, S.K. Rayb, Stress, texture and microstructure of zirconium thin films probed by X-ray diffraction, Thin Solid Films, **516**, 8479(2008)

9 A. Singh, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, R. Ramaseshanb, M. Kamruddinb, S. Dashb, V. Ganesanc, E. Mohandas, Study of microstructure and nanomechanical properties of Zr films prepared by pulsed magnetron sputtering, Appl. Surf . Sci., **257**, 9909(2011)

10 LIANG Jianhua, PENG Shuming, ZHANG Xiaohong, LIU Jinhua, ZHOU Xiaosong, LONG Xinggui, Strcture analysis of zirconium films prepared by electron beam heating and resistance heating evaporation, Atomic Energy Science and Technology, **46**, 8(2012)
(梁建华, 彭述明, 张晓红, 刘锦华, 周晓松, 龙兴贵, 电子束加热与电阻加热蒸发锆膜的结构分析, 原子能科学技术, **46**, 8(2012))

11 A. De Bonisa , A. Galassoa, N. Ibrisc, M. Sansonea, A. Santagatad, R. Teghila, Ultra-short pulsed laser deposition of thin silver films for surface enhanced Raman scattering, Surf. Coat. Technol., **207**, 279(2012)

12 D. Grojo, J. Hermann, A. Perrone, Plasma analysis during femtosecond laser ablation of Ti, Zr, and Hf, J. Appl. Phys., **97**, 063306 (2005)

13 Shweta Verma, B. Tirumala Rao, Sanjay Rai, V. Ganesanc, L. M. Kukrej, Influence of process parameters on surface plasmon resonance characteristics of densely packed gold nanoparticle films grown by pulsed laser deposition, Appl. Surf. Sci., **258**, 4898(2012)

14 A. Uccello, D. Dellasega, S. Perissinotto, N. Lecisd, M. Passoni. Nanostructured rhodium films for advanced mirrors produced by pulsed laser deposition, J. Nucl. Mater., **432**, 261(2013)

15 A. Lorusso, M. L. De Giorgi, C. Fotakis, B. Maiolo, P. Miglietta, E. L. Papadopoulou, A. Perrone, Y thin films by ultra-short pulsed laser deposition for photocathode application, Appl. Surf. Sci., **258**, 8719(2012)

16 A. Lorusso, L. Cultrera, V. Fasano, A. Perrone, Detailed studies of photocathodes based on Y thin films grown by PLD technique, Nucl. Instrum. Meth. B. **269**, 3091(2011)

17 ZHANG Xiaohua, XIN Feng, HU Yuehui, YANG Feng, CHEN Yichuan, FAN Yuenong, ZENG Qingming, $Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$ films deposited by pulsed laser deposition, Vacuum Science and Technology, **32**, 3(2012)
(张效华, 辛 凤, 胡跃辉, 杨 丰, 陈义川, 范跃农, 曾庆明, 脉冲激光沉积法制备立方焦绿石结构的$Bi_{1.5}ZnNb_{1.5}O_7$薄膜, 真空科学与技术学报, **32**, 3(2012))

18 ZHANG Duanming, LI Zhihua, ZHONG Zhicheng, LI Xiaogang, GUAN Li, *The Dynamics of Pulsed Laser Deposition*, (Beijing, Science Press, 2011)p.11
(张端明, 李智华, 钟志成, 李小刚, 关 丽, *脉冲激光沉积动力学原理*, (北京, 科学出版社, 2011)p.11)

19 E. Van Deriet, J. C. M. Nillesen, J. Dieleman, Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals, J. Appl .Phys., **74**, 2008(1993)

20 R. K. Singh, D. Bhtta, Charya, J. Narayan, Subsurface heating effects during pulsed laser evaporation of materials, Appl. Phys. Lett., **57**, 2022(1990)

21 S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, Characterization of laser-ablation plasmas, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **32**, R131 (1999)

22 J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, X. D. Gao, Optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD), J. Cryst. Growth., **276**, 507(2005)

23 Z. Y. Wang, L. Z. Hu, J. Zhao, J. Sun, Z. J. Wang, Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared on Si (111) substrates using PLD, Vacuum, **78**, 53(2005)

24 K. Y. Chan, T. Y. Tou, B. S. Teo, Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films, Microelectron J., **37**, 930(2006)

25 L. Guan, D. M. Zhang, X. Li, Z. H. Li, Role of pulse repetition rate in film growth of pulsed laser deposition, Nucl. Instrum. Meth. B. **266**, 57(2008)

26 D. Dellasega, G. Merlo, C. Conti, C. E. Bottani1, M. Passoni1, Nanostructured and amorphous- like tungsten films grown by pulsed laser deposition, J. Appl. Phys., **112**, 084328(2012)

27 E. Irissou, B. L. Drogoff, M. Chaker, Nanostructured gold thin films prepared by pulsed laser deposition, J. Mater. Res., **19**, 3 (2004)

28 E. Irissou, B. L. Drogoff, M. Chaker, D. Guay, Influence of the expansion dynamics of laser- produced gold plasmas on thin film structure grown in various atmospheres, J. Appl. Phys., **94**, 4976 (2003)